

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11181403 A**

(43) Date of publication of application: **06.07.99**

(51) Int. Cl

**C09K 3/14
B24B 37/00
H01L 21/304
// C01F 17/00**

(21) Application number: **09349240**

(22) Date of filing: **18.12.97**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **YOSHIDA MASATO
ASHIZAWA TORANOSUKE
OTSUKI HIROTO
KURATA YASUSHI
MATSUZAWA JUN
TERASAKI HIROKI
TANNO KIYOHITO**

(54) CERIUM OXIDE ABRASIVE AND GRINDING OF SUBSTRATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject abrasive capable of grinding the surface to-be-ground of SiO₂ insulation films or the like in high speed without causing any scratches, therefore, useful for the production of semiconductor devices, by including a slurry which is prepared by dispersing cerium oxide particles constituted of a plurality of primary grains and having crystal grain boundaries in a medium.

SOLUTION: This abrasive comprises a slurry which is

prepared by dispersing in a medium such as water cerium oxide particles 60-1,500 nm in the median of size having crystal grain boundaries constituted of a plurality of primary grains 30-25 nm in the median of size having the maximum size of ≤600 nm and a size of 10-600 nm as a whole. It is preferable that the cerium oxide particles having crystal grain boundaries account for 5-100 vol.% of the total cerium oxide particles and have the maximum size of ≤3,000 nm, and an ammonium polyacrylate salt is used as dispersant.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-181403

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 K 3/14
B 2 4 B 37/00
H 0 1 L 21/304
// C 0 1 F 17/00

識別記号
5 5 0
6 2 2

F I
C 0 9 K 3/14
B 2 4 B 37/00
H 0 1 L 21/304
C 0 1 F 17/00

5 5 0 D
H
6 2 2 B
A

審査請求 未請求 請求項の数15 O.L. (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-349240

(22)出願日 平成9年(1997)12月18日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 吉田 誠人

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 芦沢 寛之助

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 大槻 裕人

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法

(57)【要約】

【課題】SiO₂ 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨する酸化セリウム研磨剤を提供する。

【解決手段】TEOS-CVD法で作製したSiO₂ 絶縁膜を形成させたSiウエハを、2つ以上の一次粒子から構成され、かつ粒界を有する粉碎粒子を含む酸化セリウム粒子を、媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤で研磨する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】2個以上的一次粒子から構成され結晶粒界を有する酸化セリウム粒子を、媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項2】結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値が、60～1500nmである請求項1記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項3】一次粒子径の中央値が、30～250nmである請求項1又は2記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項4】結晶粒界を有する酸化セリウム粒子が、全酸化セリウム粒子の5～100体積%である請求項1～3各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項5】結晶粒界を有する酸化セリウム粒子の最大径が、3000nm以下である請求項2～4各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項6】一次粒子の最大径が、600nm以下である請求項3～5各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項7】一次粒子径が、10～600nmである請求項3～5各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項8】媒体が水である請求項1～7各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項9】スラリーが分散剤を含む請求項1～8各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項10】分散剤が水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種である請求項9項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項11】分散剤がポリアクリル酸アンモニウム塩である請求項10記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項12】酸化セリウム粒子を、ポリアクリル酸アンモニウム塩を含有する水に分散させたスラリーを含む請求項11記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項13】酸化セリウム粒子が、炭酸セリウムを焼成した酸化セリウムである請求項1～12各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項14】請求項1～13各項記載の酸化セリウム研磨剤で、所定の基板を研磨する基板の研磨法。

【請求項15】所定の基板がシリカ膜が形成された半導体チップである請求項14記載の基板の研磨法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD、低圧-CVD等の方法で形成されるSiO₂絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するための化学機械研磨剤として、コロイダルシリカ系の研磨剤が一般的に検討されている。コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長

させ、アンモニア等のアルカリ金属を含まないアルカリ溶液でpH調整を行って製造している。しかしながら、この様な研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が充分な速度を持たず、実用化には低研磨速度という技術課題がある。

【0003】一方、フォトマスク用ガラス表面研磨として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって研磨表面に傷が入りにくことから仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウムは強い酸化剤として知られるように、化学的活性性質を有している。この利点を活かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。しかしながら、フォトマスク用ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤をそのまま無機絶縁膜研磨に適用すると、1次粒子径が大きく、そのため絶縁膜表面に目視で観察できる研磨傷が入ってしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、SiO₂絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することが可能な酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化セリウム研磨剤は、2個以上的一次粒子から構成され結晶粒界を有する酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤である。結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値は、60～1500nmが好ましく、一次粒子径の中央値は30～250nmが好ましい。前記結晶粒界を有する酸化セリウム粒子は、全酸化セリウム粒子の5～100体積%であることが好ましく、結晶粒界を有する酸化セリウム粒子の他には一次粒子径と同等サイズの小さな粒子、一次粒子が凝集した凝集粒子がスラリーに混在し得る。結晶粒界を有する酸化セリウム粒子の最大径が3000nm以下であることが好ましい。酸化セリウム粒子を構成する一次粒子は、最大径が600nm以下、さらには10～600nmの範囲のものを使用することが好ましい。媒体として水が使用され、スラリーには分散剤、例えば水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種が添加使用される。分散剤としては、ポリアクリル酸アンモニウム塩が好ましい。前記酸化セリウム粒子を、ポリアクリル酸アンモニウム塩を含有する水に分散させたスラリーとすることができます。前記酸化セリウム粒子は、炭酸セリウムを焼成したものが好ましい。以上の酸化セリウム研磨剤で所定の基板、例えばシリカ膜が形成された半導体チップのシリカ膜を高速、かつ傷を付けることなく研磨法することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硫酸塩、磷酸塩等のセリウム化合物を焼成することによ

って得られる。TEOS-CVD法等で形成されるSiO₂絶縁膜は1次粒子径が大きく、かつ結晶歪が少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、あまり結晶性を上げないで作製される。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属およびハロゲン類の含有率は1ppm以下に抑えることが好ましい。本発明の研磨剤は高純度のもので、Na、K、Si、Mg、Ca、Zr、Ti、Ni、Cr、Feはそれぞれ1ppm以下、Alは10ppm以下である。本発明において、酸化セリウム粒子を作製する方法として焼成法が使用できる。ただし、研磨傷が入らない粒子を作製するために、できるだけ結晶性を上げない低温焼成が好ましい。セリウム化合物の酸化温度が300℃であることから、焼成温度は600℃以上900℃以下が好ましい。炭酸セリウムを600℃以上900℃以下で5~300分、酸素ガス等の酸化雰囲気で焼成すること好ましい。

【0007】焼成された酸化セリウムは、ジェットミル等の乾式粉碎、ビーズミル等の湿式粉碎で粉碎することができる。ジェットミルは例えば化学工学論文集第6巻第5号(1980)527~532頁に説明されている。焼成酸化セリウムをジェットミル等の乾式粉碎等で粉碎した酸化セリウム粒子には、一次粒子サイズの小さい粒子と一次粒子サイズまで粉碎されていない粉碎粒子が含まれ、この粉碎粒子は一次粒子が再凝聚した凝集体とは異なっており、2つ以上の一次粒子から構成され結晶粒界を有している。この結晶粒界を行す粉碎粒子を含む研磨剤で研磨を行うと、研磨時の応力により破壊され活性面を発生すると推定され、SiO₂絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することに寄与していると考えられる。

【0008】本発明における酸化セリウムスラリーは、上記の方法により製造された酸化セリウム粒子を含有する水溶液又はこの水溶液から回収した酸化セリウム粒子、水及び必要に応じて分散剤からなる組成物を分散させることによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度には制限は無いが、懸濁液(研磨剤)の取り扱い易さから0.5~10重量%の範囲が好ましい。また分散剤としては、金属イオン類を含まないものとして、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、ポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性アミン類等が挙げられる。ポリアクリル酸アンモニウム塩、特に重量平均分子量5000~20000のポリアクリル酸アン

モニウム塩が好ましい。これらの分散剤の添加量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止性等から、酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部から5重量部の範囲が好ましく、その分散効果を高めるためには、分散処理時に分散機の中に粒子と同時に入れることが好ましい。

【0009】これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の搅拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミル等を用いることができる。サブミクロンオーダーの酸化セリウム粒子を分散させるためには、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、媒体搅拌式ミル等の湿式分散機を用いることが好ましい。また、スラリーのアルカリ性を高めたい場合には、分散処理時又は処理後に、アンモニア水などの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加することができる。

【0010】本発明の酸化セリウム研磨剤は、上記スラリーをそのまま使用してもよいが、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の添加剤を適宜添加して研磨剤とすることができる。

【0011】本発明のスラリーに分散される結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値は60~1500nmが好ましく、一次粒子径の中央値は30~250nmが好ましい。結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値が60nm未満、又は一次粒子径の中央値が30nm未満であれば、SiO₂絶縁膜等の被研磨面を高速に研磨することができ難くなる傾向があり、結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値が1500nmを越える、又は一次粒子の中央値が250nmを越えると、SiO₂絶縁膜等の被研磨面に傷が発生し易くなる。結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の最大値が3000nmを超えると、SiO₂絶縁膜等の被研磨面に傷が発生し易くなる。結晶粒界を有する酸化セリウム粒子は、全酸化セリウム粒子の5~100体積%であることが好ましく、5体積%未満の場合はSiO₂絶縁膜等の被研磨面に傷が発生し易くなる。上記の酸化セリウム粒子では、一次粒子の最大径は600nm以下が好ましく、一次粒子径は10~600nmであることが好ましい。一次粒子が600nmを越えると傷が発生し易く、10nm未満であると研磨速度が小さくなる傾向にある。

【0012】本発明で、一次粒子径および結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径は走査型電子顕微鏡(例えば(株)日立製作所製 S-900型)による観察で測定する。粒子の長径と短径を求め長径と短径の積の平方根をその粒子の粒子径とする。又こうして決められた粒子径から求められる球の体積をその粒子の体積とする。中央値は、体積粒子径分布の中央値であり、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していき50%になったときの粒子径を意味する。すなわち、ある区間△

の粒子径の範囲に体積割合 V_i % の量の粒子が存在するとき、区間 Δ の平均粒子径を d_i とすると粒子径 d_i の粒子が V_i 体積% 存在するとする。粒子径 d_i の小さい方から粒子の存在割合 V_i (体積%) を積算していき、 $V_i = 50\%$ になったときの d_i を中央値とする。

【0013】本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子を構成する一次粒子のアスペクト比は 1~2、中央値 1.3 が好ましい。アスペクト比は、走査型電子顕微鏡（例えは（株）日立製作所製 S-900 型）による観察で測定する。本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子として、粉末 X 線リートベルト法 (R I E T A N - 94) による解析で、等方的微小歪を表わす構造パラメーター：Y の値が、0.01 以上 0.70 以下である酸化セリウム粒子を使用することができる。このような結晶歪みを有する酸化セリウム粒子を使用することにより、被研磨表面に傷をつけることなく、かつ高速に研磨することができる。本発明のスラリーに分散された酸化セリウム粒子の比表面積は、7~45 m²/g が好ましい。比表面積が 7 m²/g 未満だと被研磨表面に傷を受け易くなり、45 m²/g を越えると研磨速度が遅くなる傾向にある。スラリーの酸化セリウム粒子の比表面積は、分散される酸化セリウム粒子の比表面積と同じである。比表面積は BET 法で測定することができる。本発明のスラリー中の酸化セリウム粒子のゼータ電位は、-100 mV 以上 -10 mV が好ましい。これにより、酸化セリウム粒子の分散性を良好にし、被研磨表面に傷を付けることなく、かつ高速に研磨することができる。本発明のスラリーの pH は、7 以上 10 以下が好ましく、8 以上 9 以下がより好ましい。スラリー調整後、ポリエチレン等の容器に入れ 5~55 °C で 7 日以上、より好ましくは 30 日以上放置して使用すれば傷の発生が少なくなる。本発明のスラリーは、分散性に優れ沈降速度が遅く、直径 10 cm 高さ 1 m の円柱容器のどの高さの位置でも、2 時間放置濃度変化率が 10% 未満である。

【0013】本発明の酸化セリウム研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、定圧 CVD 法、プラズマ CVD 法等が挙げられる。定圧 CVD 法による SiO₂ 絶縁膜形成は、Si 源としてモノシラン：SiH₄、酸素源として酸素：O₂ を用いる。この SiH₄-O₂ 系酸化反応を、400 °C 程度以下の低温で行わせることにより得られる。高温リフローによる表面平坦化を図るために、リン：P をドープするときには、SiH₄-O₂-PH₃ 系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマ CVD 法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の 2 つが挙げられる。反応ガスとしては、Si 源として SiH₄、酸素源として N₂O を用いた SiH₄-N₂O 系ガスとテトラエトキシシラン (TEOS) を、Si 源に用いた TEOS-O₂ 系ガ

ス (TEOS-プラズマ CVD 法) が挙げられる。基板温度は 250 °C~400 °C、反応圧力は 67~400 Pa の範囲が好ましい。このように、本発明の SiO₂ 絶縁膜にはリン、ホウ素等の元素がドープされていても良い。

【0015】所定の基板として、半導体基板すなわち回路素子とアルミニウム配線が形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に SiO₂ 絶縁膜層が形成された基板等が使用できる。このような半導体基板上に形成された SiO₂ 絶縁膜層を、上記酸化セリウム研磨剤で研磨することによって、SiO₂ 絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはスラリーが溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は、半導体が飛び出さない様に 100 rpm 以下の低回転が好ましく、半導体基板にかける圧力は、研磨後に傷が発生しない様に 1 kg/cm² 以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

【0016】研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化された SiO₂ 絶縁膜層の上に、第 2 層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度上記方法により、SiO₂ 絶縁膜を形成後、上記酸化セリウム研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

【0017】本発明の酸化セリウム研磨剤は、半導体基板に形成された SiO₂ 絶縁膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された SiO₂ 絶縁膜、ガラス、空化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO 等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用 LED サファイア基板、SiC、GaP、GaAs 等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨するために使用される。

【0018】このように本発明において所定の基板とは、SiO₂ 絶縁膜が形成された半導体基板、SiO₂

絶縁膜が形成された配線板、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザ用LEDサファイア基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を含む。

【0019】酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーと所定の基板上に設けられた絶縁膜層の一部との化学反応により、反応層を形成させ、その反応層を酸化セリウム粒子で機械的に除去することにより、高速かつ研磨傷が入らないで絶縁膜層を研磨することができる。また、酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤で、ある特定の1種類の膜の表面のみに研磨が進行しないような不活性膜を形成して、その他の膜を選択的に研磨することにより、基板上に2種類以上の異なる膜からなる形成層を研磨することができる。基板上に2種類以上の異なる膜からなる形成層のうちある特定の1種類の膜の表面のみに研磨が進行しないような不活性膜を形成して、その不活性膜が形成された膜部分をストッパーとして、他の膜を選択的に研磨することにより、前記形成層を平坦化することができる。

【0020】この研磨方法は、ある特定の層間絶縁膜や層間平坦化膜の表面に、研磨剤粒子或いは研磨液組成物と膜組成物との反応生成物からなる不活性膜が形成されるために、その膜の研磨が殆ど進行しないという特性を利用したものである。不活性膜とは、元々の被研磨膜よりも研磨速度が遅くなるような表面層をさす。この不動態膜が形成されるような特定の層間絶縁膜や層間平坦化膜が、半導体チップのパターン形成に使用される場合には、その上層に研磨が進行する別の層間膜を形成することにより、下層の膜をストッパーとしてグローバルな平坦性を実現することが可能になる。

【0021】このような基板上に2種類以上の異なる膜からなるものとして、基板が半導体基板であり、その上の形成層が有機SOG膜及び化学気相堆積や熱酸化によって形成されたSiO₂膜であり、不活性化膜が形成される膜がSiO₂膜で、選択的に研磨される膜が有機SOG膜とができる。有機SOG膜とは、例えばアルコキシラン及びアルキルアルコキシランをアルコール等の有機溶媒中で水及び触媒を添加することにより、加水分解して得られる塗布液をスピンドル法等により基板に塗布後、加熱処理により硬化したものである。

【0022】

【実施例】実施例1

(酸化セリウム粒子の作製1) 炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、800°Cで2時間空気中で焼成

することにより、黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ、酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30~100ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が190nm、最大値が500nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RITEAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター:Xの値が0.080、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター:Yの値が0.223であった。酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1ミクロンから3ミクロンの大きな粉碎粒子と0.5から1ミクロンの粉碎粒子が混在していた。これらの粉碎粒子は、一次粒子が再凝集した凝集体とは異なっており、2つ以上の一次粒子から構成され結晶粒界を有している。この粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RITEAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター:Xの値が0.085、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター:Yの値が0.264であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量は殆どなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらに、BET法による比表面積測定の結果、10m²/gであることがわかった。

【0022】(酸化セリウム粒子の作製2) 炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、750°Cで2時間空気中で焼成することにより、黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ、酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30~100ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が141nm、最大値が400nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RITEAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター:Xの値が0.101、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター:Yの値が0.223であった。酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1ミクロンから3ミクロンの大きな粉碎粒子と0.5から1ミクロンの粉碎粒子が混在していた。これらの粉碎粒子は、一次粒子が再凝集した凝集体とは異なっており、2つ以上の一次粒子から構成され結晶粒界を有している。これらの粉碎粒子についてX線回折精密

測定を行い、その結果についてリートベルト法（R I E T A N - 9 4）による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0. 1 0 4、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0. 3 1 5であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量は殆どなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらに、B E T法による比表面積測定の結果、 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

【0023】（酸化セリウムスラリーの作製）上記作製1、2の酸化セリウム粒子1 k gとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液（40重量%）2 3 gと脱イオン水8 9 7 7 gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより3 w t %研磨剤を得た。スラリーp Hは8. 3であった。スラリー中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察するために、スラリーを適当な濃度に希釈し、それを乾燥した。スラリー中に含まれる結晶粒界を有する粉碎粒子径を測定したところ、作製1の酸化セリウム粒子を用いた場合、中央値が8 2 5 n m、最大値が1 2 3 0 n mであった。その粉碎粒子は全体の8 4 体積%であった。この場合、他の粒子は殆ど一次粒子径と同等サイズの小さな粒子であった。また、作製2の酸化セリウム粒子を用いた場合は、結晶粒界を有する粉碎粒子径の中央値が7 6 8 n m、最大値が1 2 0 0 n mであった。その粉碎粒子は全体の8 2 体積%であった。この場合、他の粒子は殆ど一次粒子径と同等サイズの小さな粒子であった。スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるために、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに、酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に1 0 Vの電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子は、その電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより、粒子のゼータ電位を求めることができる。ゼータ電位測定の結果、それぞれマイナスに荷電し、作製1の場合は-5 0 m V、作製2の場合は-6 3 m Vと絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。B E T法によるスラリー粒子の比表面積測定の結果、作製1の場合は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、作製2の場合は $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0024】（絶縁膜層の研磨）保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに、T E O S - プラズマC V D法で作製したS i O₂絶縁膜を形成させたS i ウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に、絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工荷重が3 0 0 g/c m²になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー（固形分：3重量%）を5 0 c c /m i nの速度で滴下しながら、定盤を3 0 r p mで2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20

分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、1 2 0 °Cの乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨によりそれぞれ6 0 0 n m、5 8 0 n m（研磨速度：3 0 0 n m/m i n、2 9 0 n m/m i n）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

10 【0025】実施例2

（酸化セリウム粒子の作製）炭酸セリウム水和物2 k gを白金製容器に入れ、7 0 0 °Cで2時間空気中で焼成することにより、黄白色の粉末を約1 k g得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ、酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は3 0 ~ 1 0 0 ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が5 0 n m、最大値が1 0 0 n mであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法（R I E T A N - 9 4）による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0. 3 0 0、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0. 3 5 0であった。酸化セリウム粉末1 k gをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子径と同等サイズの小さな粒子の他に、2ミクロンから4ミクロンの大きな粉碎粒子と0. 5から1. 2ミクロンの粉碎粒子が混在していた。これらの粉碎粒子は、一次粒子が再凝集した凝集体とは異なっており、2つ以上的一次粒子から構成され結晶粒界を有している。これらの粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法（R I E T A N - 9 4）による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター：Xの値が0. 3 0 2、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター：Yの値が0. 4 1 2であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量は殆どなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらに、B E T法による比表面積測定の結果、 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

【0026】（酸化セリウムスラリーの作製）上記作製の酸化セリウム粒子1 k gとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液（40重量%）2 3 gと脱イオン水8 9 7 7 gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを2ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより3 w t %研磨剤を得た。スラリーp Hは8. 0であった。スラリー中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察するために、スラリーを適当な濃度に希釈し、それを乾燥した。この結晶粒界を有している粉碎粒子径を測定したところ、中央値が8

82 nm、最大値が1264 nmであった。その粉碎粒子は全体の85体積%であった。この場合、他の粒子は殆ど一次粒子径と同等サイズの小さな粒子であった。スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるために、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に10 Vの電圧を印加した。電圧を印加することにより、電荷を持ったスラリー粒子は、その電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより、粒子のゼータ電位求めることができる。ゼータ電位測定の結果、マイナスに荷電し、-64 mVと絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。BET法によるスラリー粒子の比表面積測定の結果、 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0027】(絶縁膜層の研磨)保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに、TEOS-プラズマCVD法で作製したSiO₂絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に、絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が300 g/cm²になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー(固形分:3重量%)を35 cc/miⁿの速度で滴下しながら、定盤を30 rpmで2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により740 nm(研磨速度:370 nm/miⁿ)の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

【0028】実施例3

(酸化セリウム粒子の作製)炭酸セリウム水和物2 kgを白金製容器に入れ、800℃で2時間空気中で焼成することにより、黄白色の粉末を約1 kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。焼成粉末粒子径は30~100ミクロンであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウム一次粒子径を測定したところ、その分布の中央値が190 nm、最大値が500 nmであった。焼成粉末についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター:Xの値が0.080、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター:Yの値が0.223であった。酸化セリウム粉末1 kgをビーズミルを用いて湿式粉碎を行った。粉碎粒子を含む液を乾燥し、乾燥粒子をボールミル

粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、殆ど一次粒子径と同等サイズの粒子まで粉碎されており、大きな粉碎粒子が僅か見られた。大きな粉碎粒子は、一次粒子が再凝集した凝集体とは異なつておらず、2つ以上の一次粒子から構成され結晶粒界を有している。これらの粉碎粒子についてX線回折精密測定を行い、その結果についてリートベルト法(RIETAN-94)による解析で、一次粒子径を表わす構造パラメーター:Xの値が0.085、等方的微少歪みを表わす構造パラメーター:Yの値が0.300であった。この結果、粉碎による一次粒子径変量は殆どなく、また粉碎により粒子に歪みが導入されていた。さらに、BET法による比表面積測定の結果比表面積測定の結果、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがわかった。

【0029】(酸化セリウムスラリーの作製)上記作製の酸化セリウム粒子1 kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%)23 gと脱イオン水8977 gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加えることにより3 wt %研磨剤を得た。スラリーpHは8.3であった。スラリー中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察するために、スラリーを適当な濃度に希釈し、それを乾燥した。結晶粒界を有す粉碎粒子は少なく、全体の6体積%であった。結晶粒界を有す粉碎粒子の中央値は450 nm、最大値は800 nmであった。スラリーの分散性およびスラリー粒子の電荷を調べるために、スラリーのゼータ電位を調べた。両側に白金製電極を取り付けてある測定セルに酸化セリウムスラリーを入れ、両電極に10 Vの電圧を印加した。電圧を印加することにより電荷を持ったスラリー粒子は、その電荷と反対の極を持つ電極側に移動する。この移動速度を求めることにより、粒子のゼータ電位求めることができる。ゼータ電位測定の結果、マイナスに荷電し、-50 mVと絶対値が大きく分散性が良好であることを確認した。BET法によるスラリー粒子の比表面積測定の結果比表面積は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0030】(絶縁膜層の研磨)保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに、TEOS-プラズマCVD法で作製したSiO₂絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が300 g/cm²になるように重しを載せた。定盤上に上記の酸化セリウムスラリー(固形分:3重量%)を35 cc/miⁿの速度で滴下しながら、定盤を30 rpmで2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定

した結果、この研磨により 560 nm (研磨速度: 280 nm/min) の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

【0031】比較例

実施例と同様に TEOS-CVD 法で作製した SiO₂ 絶縁膜を形成させた Si ウエハについて、市販シリカスラリー（キャボット社製、商品名 SS225）を用いて研磨を行った。この市販スラリーの pH は 10.3 で、*10

* SiO₂ 粒子を 12.5 wt % 含んでいるものである。研磨条件は実施例と同一である。その結果、研磨による傷は見られず、また均一に研磨がなされたが、2 分間の研磨により 150 nm (研磨速度: 75 nm/min) の絶縁膜層しか削れなかった。

【0032】

【発明の効果】本発明の研磨剤により、SiO₂ 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することが可能となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 倉田 靖
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 松沢 純
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 寺崎 裕樹
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 丹野 清仁
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内